

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-194253

(43)Date of publication of application : 29.07.1997

(51)Int.Cl.

C04B 35/043

C21C 5/44

(21)Application number : 08-023423

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 18.01.1996

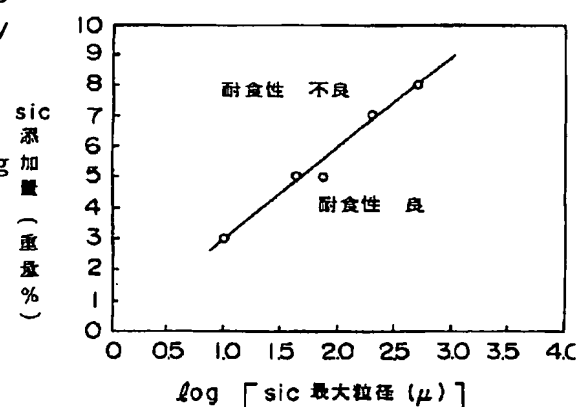
(72)Inventor : KONO KOJI  
INUZUKA TAKAYUKI  
KASAHARA HAJIME  
YAMADA YASUHIRO

## (54) CARBON-CONTAINING BASIC REFRACTORIES AND MELTING AND REFINING VESSEL FOR MOLTEN METAL LINED WITH THESE REFRACTORIES

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide carbon-contg. basic refractories improved in wear resistance, spalling resistance and hot strength without impairing the corrosion resistance and oxidation resistance thereof and to obtain a melting and refining vessel for molten metal having high durability and long life by lining part or the whole of the heavily wearing section of the melting and refining vessel with these refractories.

SOLUTION: An SiC raw material of which the max. grain size [X] ( $\mu$ ) and amt. of addition [Y] (wt.%) in outer per cent satisfy the equation  $[Y] \cdot 3 \log [X]$  is added to 100wt.% compounded compsn. composed of 70 to 94wt.% MgO-based refractory raw material, 5 to 25wt.% C-based refractory material and 1 to 5wt.% Ca-contg. metal. The SiC raw material of a grain size of 0.1 to 0.5mm is otherwise added at  $\cdot 8$ wt.% or the SiC raw material having a grain size of 0.5 to 1.0mm is added at  $\cdot 9$ wt.% thereto. The mixture is thereafter kneaded and molded by using a binder and is then dried, by which the carbon-contg. basic refractories are obtd. Part or the whole in the furnace is lined with such refractories, by which the melting and refining vessel for molten metal having the high durability and long life is obtd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3330811

[Date of registration]

19.07.2002

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-194253

(43)公開日 平成9年(1997)7月29日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/043			C 0 4 B 35/04	E
C 2 1 C 5/44			C 2 1 C 5/44	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平8-23423

(22)出願日 平成8年(1996)1月18日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 河野 幸次

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 犬塚 孝之

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 笠原 始

兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社広畑製鐵所内

(74)代理人 弁理士 吉島 寧 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭素含有耐火物及び該耐火物を内張りした熔融金属用溶解・精鍊容器

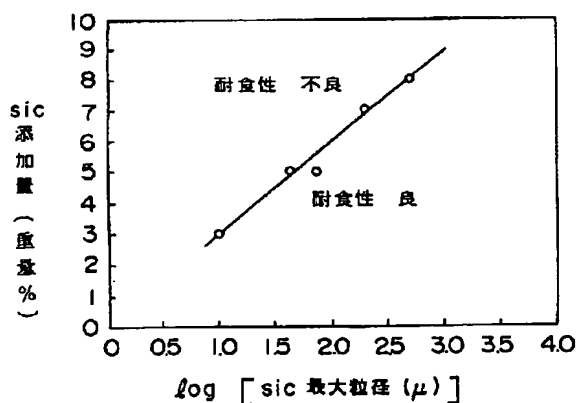
(57)【要約】

【課題】 本発明は、耐食性、耐酸化性を損なうことなく、耐磨耗性、耐スボール性、熱間強度を向上させた炭素含有耐火物を提供し、その耐火物を溶解・精鍊容器の損耗の大きい部位の一部又は全部に内張りすることによって高耐用かつ長寿命の熔融金属用溶解・精鍊容器を得ることを目的とする。

【解決手段】 MgO質耐火原料70～94重量%、C質耐火原料5～25重量%、Ca含有金属1～5重量%で構成される配合組成100重量%に対して、外掛けで最大粒径[X](μ)と添加量[Y](重量%)とが次式を満足するSiC原料を添加する。あるいは、粒径0.1mm～0.5mmのSiC原料を8重量%以下、又は粒径0.5mm～1.0mmのSiC原料を9重量%以下添加する。そのあと、バインダーを用いて混練、成形した後、乾燥して炭素含有耐火物を得る。

$$[Y] \leq 3 \log [X]$$

このれんがを炉内の一部、又は全部に内張りして、高耐用かつ長寿命の熔融金属用溶解・精鍊容器が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 MgO 質耐火原料 70～94 重量%、C 質耐火原料 5～25 重量%、Ca 含有金属 1～5 重量% で構成される配合組成 100 重量%に対して、外掛けで最大粒径 [X] ( $\mu$ ) と添加量 [Y] (重量%) とが次式を満足する SiC 原料を添加し、バインダーを用いて混練、成形した後、乾燥して得られる炭素含有耐火物。

$$[Y] \leq 3 \log [X]$$

【請求項 2】 外掛けで粒径 0.1 mm～0.5 mm の SiC 原料を 8 重量%以下あるいは粒径 0.5 mm～1.0 mm の SiC 原料を 9 重量%以下添加し、バインダーを用いて混練、成形した後、乾燥して得られる請求項 1 記載の炭素含有耐火物。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の炭素含有耐火物を炉内の一部、又は全部に内張りした熔融金属用溶解・精錬容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熔融還元炉、スクラップ溶解炉、転炉等の熔融金属用溶解・精錬容器の炉底や側壁の一部を内張りし、あるいは全張りするのに用いる炭素含有耐火物、並びにその耐火物内張りを施工した熔融金属用溶解・精錬容器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に鉄鋼工程で使用される熔融還元炉、スクラップ溶解炉、転炉等では、近年、溶解・精錬効率の向上を狙って上底吹き攪拌力の強化や二次燃焼比率の増大等が図られ、その結果として、内張り耐火物は過酷な条件に晒されている。これらの熔融金属用溶解・精錬容器としては、従来 MgO-C れんがが使用されてきた。しかし、特に二次燃焼比率の増大に伴って、スラグ浴から雰囲気部にかけて高温となり、高温下でのスラグ反応のみならず、れんが中の C の酸化、高温下での溶鋼、スラグ、ダスト等の流動による磨耗、あるいはれんが稼働面の温度変化増大による熱スポール等が顕著になってきた。

【0003】これらの要因によって生じる損耗に対して、れんがには具備すべき特性として、耐食性、耐酸化性、耐磨耗性、耐スポール性及び熱間強度が要求され、MgO-C れんがに代わり、MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> れんがの使用が試みられた。しかしながら、熱スポールや構造スポールが激しく、満足のいく結果は得られていない。

【0004】一方、MgO-C れんがに対しては、耐食性、耐酸化性、熱間強度を改善する目的で、電融 MgO 原料を用いたり、添加金属を増量したりすることが行なわれている。しかし、反面耐スポール性が低下するという問題が生じている。又特開平 3-208862 号公報では、耐酸化性を改善する目的で、SiC を 1～6 重量%添加することが記載されている。しかし、この添加量では耐酸化性改善に不十分であり、逆に耐食性が低下す

るという問題が生じる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように、MgO-C れんがに対して耐食性、耐酸化性、熱間強度を改善する手段はあるものの、逆に耐スポール性が低下する等の問題があり、前記 5 つの具備すべき特性をすべて満足する手段は得られていない。本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであり、耐食性、耐酸化性を損なうことなく、耐磨耗性、耐スポール性、熱間強度を向上させた炭素含有耐火物と、その耐火物を炉内の一部又は全部に内張りした高耐用かつ長寿命の熔融金属用溶解・精錬容器を提供する。

## 【0006】

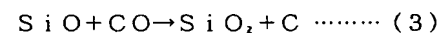
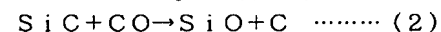
【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明では、MgO 質耐火原料 70～94 重量%、鱗状黒鉛等の C 質耐火原料 5～25 重量%、Ca-Si 合金、Ca-Si-Mg 合金等の Ca 含有金属 1～5 重量%で構成される配合組成 100 重量%に対して、外掛けで最大粒径 [X] ( $\mu$ ) と添加量 [Y] (重量%) とが次式 (1) を満足する SiC 原料を添加し、例えばフェノールレジン等のバインダーを用いて混練、成形した後、乾燥して得られる炭素含有耐火物を提供する。

$$[Y] \leq 3 \log [X] \quad \cdots \cdots (1)$$

【0007】特に上記の配合組成 100 重量%に対して、外掛けで粒径 0.1 mm～0.5 mm の SiC 原料を 8 重量%以下あるいは粒径 0.5 mm～1.0 mm の SiC 原料を 9 重量%以下添加することで、得られる炭素含有耐火物の耐スポール性は格段に向上する。更にこうして得られる炭素含有耐火物を炉の内張りの一部、又は全部に用いた熔融金属用溶解・精錬容器は、損耗速度が低下し、長寿命を達成することができる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明において、添加する SiC をその最大粒径で限定する理由は、耐食性の低下を抑制するためである。SiC はれんが内に浸入した CO ガスと反応し、次式 (2) 及び (3) で示されるような反応によって SiO<sub>2</sub> を生成する。



【0009】このようにして生成した SiO<sub>2</sub> はガラス皮膜を形成し、C の酸化防止の役目を果たす。しかしながら、MgO-C 系の場合にはガラス皮膜の粘性が高いため、SiC を多量に入れないと十分な酸化防止効果が得られない。又 SiC 自体は、硬度が高いため、少量の SiO<sub>2</sub> が生成した場合にはこれが組織の空隙を充填し、耐磨耗性が向上する。しかし多量の SiO<sub>2</sub> が生成すると耐食性が低下する。このように SiC はれんがの耐磨耗性を向上させる反面、耐食性を低下させる側面も持つため、れんがに添加する際、十分な配慮が必要である。

【0010】一般に固体は微粉になる程、その粒子表面の活性度が増加し、上記(2)、(3)式の反応が早く進むようになるため、れんが中には $\text{SiO}_2$ が多量に生成して、耐食性が低下する。逆に固体の粒子が大きくなると、上記(2)、(3)式の反応は粒子表面にのみ限定されて、 $\text{SiO}_2$ の生成が抑制されるため耐食性の低下は小さい。従って微粉の $\text{SiC}$ を使用する際には、添加量を少なくし、中粒～粗粒の $\text{SiC}$ を使用する際には、その使用量を増やすとよい。

【0011】本発明においては、種々の実験調査を行ない、その結果、耐食性を損なわず耐磨耗性を向上させることが可能な添加 $\text{SiC}$ の最大粒径 $[X](\mu)$ と添加量 $[Y](\text{重量}\%)$ の関係が式 $[Y] \leq 3 \log [X]$ で表わされることを見いだした。

【0012】更に $\text{SiC}$ は $\text{MgO}$ と比べて熱膨張係数が小さいため、加熱時に $\text{MgO}$ との膨張差によりマイクロクラックが形成されて、れんがの弾性率が低下し、耐スボール性が向上する。このようなマイクロクラックを形成させるためには、中粒～粗粒の $\text{SiC}$ 添加量を多くし、 $\text{SiC}$ の粒子表面層での反応を促進し、内部は未反応のまま残存させておく方が好ましく、特に粒径0.1mm～0.5mmの $\text{SiC}$ 原料では8重量%以下、また、粒径0.5mm～1.0mmの $\text{SiC}$ 原料では9重量%以下を添加した場合に耐スボール性が最も優れている。なお、これよりも小さい粒径とすると弾性率の低下が少なくなり、耐食性の低下が大きい。又これよりも大きい粒径では弾性率の低下は大きいものの、組織強度が低下し、コストアップとなって好ましくない。

【0013】一方、熱間強度向上に対しては従来、金属 $\text{Al}$ や $\text{Al-Mg}$ 合金の含有量増が一般的である。しかし、これらの $\text{Al}$ 系金属は一旦 $\text{Al}_2\text{C}_3$ で示される炭化物を経由して酸化物となるため、体積膨張を伴い、弾性率が上昇し、耐スボール性が低下する、あるいは消化しやすい等の問題があった。

【0014】これに対し、本発明のように $\text{Ca}$ 含有金属と $\text{SiC}$ を併用すると、 $\text{SiC}$ の酸化で生成した $\text{SiO}_2$ と $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ が反応し、 $\text{CMS}$ 系の化合物を生成するため熱間強度が向上する。この反応は体積変化を伴わず、マトリックスに分散させた $\text{Ca}$ 含有金属の近傍で生じるため、ボンディング効果が大きく、組織強化(耐磨耗性向上)にも役立つ。又 $\text{Ca}$ 含有金属は $\text{C}$ の酸化防止の観点からも重要で、とりわけ $\text{Ca-Si-Mg}$ 合金が最も有効である。しかし、 $\text{Ca}$ を含んでいれどどの金属でも適用可能である。なお、 $\text{Ca}$ 含有合金以外の金属については必要に応じて用いることができる。

【0015】本発明で使用する $\text{MgO}$ 質耐火原料としては、純度を問わず、焼結、電融品いずれでも適用可能である。又 $\text{C}$ 質耐火原料は純度を問わず、鱗状黒鉛ならば何でも使用可能であり、その他無定型黒鉛、カーボンブラック、メソフェーズカーボン等も適用可能である。

【0016】 $\text{SiC}$ 原料としては、純度97%以上のものが好ましいが、これよりも低純度のものでも適用可能である。れんがはフェノールレジン、タール、ピッチ等のバインダーを用いて、混練、成形した後、乾燥し、不焼成品として提供できる。しかし、更に還元焼成し、タール含浸処理を実施すると特性が向上する。これらのれんがは熔融還元炉、スクラップ溶解炉、転炉等の熔融金属用溶解・精錬容器の炉底、側壁の内張り材としその全面に使用可能である。特に、損耗の大きい部位に適用するとその効果は大きい。

【0017】

【実施例】以下図面を用いて実施例を説明する。サンプルとしては、純度99%の電融 $\text{MgO}$ クリンカー、純度99%の鱗状黒鉛、 $\text{Ca-Si-Mg}$ 合金を所定の範囲で配合した後、純度99%の $\text{SiC}$ 原料を添加し、フェノールレジンバインダーとして成形したものを供した。耐食性は、 $\text{C/S} = 1.2$ のスラグを用い、 $1700^\circ\text{C} \times 3\text{Hrs}$ の条件で行なった回転浸食法により溶損した寸法を指数表示した。耐磨耗性は $1600^\circ\text{C} \times 1\text{Hr}$ の条件で溶射バーナーにより $\text{MgO}$ 粒を吹きつけた時の減寸量を測定し、その値により評価した。また、弾性率は $1400^\circ\text{C} \times 3\text{Hrs}$ の条件で還元焼成した後、動弾性率を測定してその値により評価した。さらに、熱間強度は $1400^\circ\text{C}$ 還元雰囲気中、3点曲げ法により測定して求めた。

【0018】図1に耐食性に対する添加 $\text{SiC}$ の最大粒径と添加量との関係を示す。図中に示した直線より上の領域では耐食性が大幅に悪化した。なお、 $\text{SiC}$ を添加したサンプル全てについて、耐磨耗性は向上したが、特に添加した $\text{SiC}$ の粒径が小さく、添加量の多いもの程大幅に向上した。

【0019】一方、動弾性率は、添加 $\text{SiC}$ の粒径が $144\mu$ 以下の場合あまり変わらず、 $200\mu$ 以下及び $500\mu$ 以下の場合には、添加量が増加するのに伴い、低下する傾向が見られたが、あまり顕著ではなかった。図2に添加 $\text{SiC}$ の粒径、添加量及び動弾性率の関係を示す。中粒の $\text{SiC}$ を添加した場合(0.1～0.5mmと0.5～1mm)には添加量が増えるにつれて動弾性率が大幅に低下し、耐食性も悪化せず、耐磨耗性が向上した。しかし、0.1mm未満の微粉を含む0.5mm以下の $\text{SiC}$ を添加した場合には、動弾性率の変化は軽微であり、耐磨耗性が向上するものの、添加量が8重量%を超えると、耐食性は悪化する結果となった。

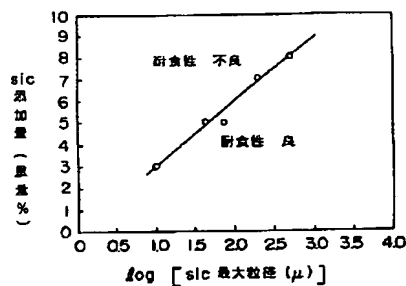
【0020】このように耐食性と耐磨耗性を向上させるには図1の直線及びそれより下の領域が適しており、更に耐スボール性も向上させるには、中粒の $\text{SiC}$ (0.1～0.5mmならば8重量%以下、0.5～1mmならば9重量%以下)の添加が効果的である。

【0021】なお、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Ca-Si-Mg}$ 合金のどちらも添加しない場合には、 $1400^\circ\text{C}$ での熱間強度は

10MPaであったが、Ca-Si-Mg合金のみ3重量%添加すると12MPa、SiCのみ4重量%添加すると11MPaとなり、SiCを4重量%、Ca-Si-Mg合金を3重量%添加すると15MPaに向上した。今回発明したれんがのうち、Ca-Si-Mg合金を3重量%と中粒のSiC(0.1~0.5mm:4重量%)とを添加して得られる耐火物をA製鉄所170T溶解炉の絞り部トラニオンで内張り材として部分張りの試験をした結果、従来品に比較して約35%溶損速度を低下させることが可能となった。

【0022】

【図1】



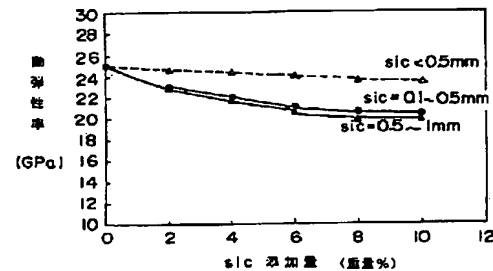
\*【発明の効果】本発明は炭素含有耐火物の耐磨耗性、耐スポール性に加えて、熱間強度も向上させ、熔融還元炉、スクラップ溶解炉、転炉等の熔融金属用溶解・精錬容器の炉底、側壁の内張りに用いる耐火物の耐用性を著しく向上させることが可能になり、炉材コスト、修繕費の削減のみならず、生産の安定化にも寄与する。

【図面の簡単な説明】

【図1】耐食性に対するSiCの最大粒径と添加量との関係を示した図である。

10 【図2】添加SiCの粒径、添加量及び動弾性率の関係を示した図である。

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 泰宏

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内